CANMET

Canada Centre for Mineral and Energy Technology

Centre canadien de la technologie des minéraux et de l'énergie

RAPPORT 84-10F

MATÉRIAUX DE RÉFÉRENCE CZN-1, CPB-1, CCU-1, MP-1a ET MP-2: VALEURS RECOMMANDÉES ADDITIONNELLES

H.F. STEGER ET W.S. BOWMAN

PROGRAMME DE RECHERCHE SUR LES MINÉRAUX
LABORATOIRES DES SCIENCES MINÉRALES

OCTOBRE 1984

26 pp

Energy, Mines and Resources Canada
Énergie, Mines et Ressources Canada

Canada

86-1170/

©Ministre des Approvisionnements et Services Canada 1985

En vente au Canada par l'entremise de nos

agents libraires agréés
et autres librairies

ou par la poste au:

Centre d'édition du gouvernement du Canada
Approvisionnements et Services Canada
Ottawa, Canada, K1A 0S9

N° de catalogue M38-13/84-10F
ISBN 0-660-91579-0

Canada: 3,00$
à l'étranger: 3,60$

Prix sujet à changement sans préavis
Available in English

MATÉRIAUX DE RÉFÉRENCE CZN-1, CPB-1, CCU-1, MP-1a ET MP-2: VALEURS RECOMMANDÉES ADDITIONNELLES

par

Henry F. Steger* et W.S. Bowman**

RÉSUMÉ

On a réalisé une deuxième campagne analytique interlaboratoire afin d'assigner des valeurs recommandées à plusieurs éléments des matériaux de référence CZN-1, CPB-1, CCU-1, MP-1a et MP-2 dont la caractérisation était incomplète au terme de la campagne initiale de 1978 à 1982. Dix laboratoires ayant obtenu des contrats du CANMET ont fourni des résultats analytiques qu'ils ont obtenus à l'aide de méthodes de leur choix. L'analyse statistique des résultats combinés de la campagne actuelle et de la campagne initiale a permis d'assigner les valeurs suivantes:

CZN-1: Bi, 27 µg/g; Sn, 65 µg/g; Se, 5,5 µg/g
CPB-1: Mn, 0,039 %; Sn, 0,019 %; Se, 30 µg/g
CCU-1: Fe, 30,87 %; S, 35,4 %; As, 41 µg/g; Se, 120 µg/g
MP-1 : W, 0,040 %
MP-2 : Sn, 0,043 %.

---

*Chercheur scientifique et **Technologue, Laboratoires des sciences minérales, CANMET, Énergie, Mines et Ressources Canada, Ottawa, K1A 0G1.

REFERENCE MATERIALS CZN-1, CPB-1, CCU-1, MP-1a and MP-2: ADDITIONAL RECOMMENDED VALUES

by

Henry F. Steger* and W.S. Bowman**

SYNOPSIS

A second interlaboratory analytical program has been performed for reference materials CZN-1, CPB-1, CCU-1, MP-1a and MP-2 in order to assign recommended values for several elements which had not been sufficiently well characterized in the initial interlaboratory programs of 1978 to 1982. Ten laboratories under CANMET contract provided analytical results by methods of their choice. Based on a statistical analysis of the combined results of the present and initial programs, the following recommended values were assigned:

CZN-1: Bi, 27 µg/g; Sn, 65 µg/g; Se, 5.5 µg/g
CPB-1: Mn, 0.039%; Sn, 0.019%; Se, 30 µg/g
CCU-1: Fe, 30.87%; S, 35.4%; As, 41 µg/g; Se, 120 µg/g
MP-1 : W, 0.040%
MP-2 : Sn, 0.043%.

---

*Research Scientist and **Technologist, Mineral Sciences Laboratories, CANMET, Energy, Mines and Resources Canada, Ottawa, K1A 0G1.

TABLE DES MATIÈRES

	Page
RÉSUMÉ	i
SYNOPSIS	ii
INTRODUCTION	1
NATURE ET PRÉPARATION	1
PROGRAMME INTERLABORATOIRE	1
TRAITEMENT STATISTIQUE DES RÉSULTATS ANALYTIQUES	1
Détection des valeurs aberrantes	1
Estimation des valeurs reconnues et des limites de confiance de 95 %	1
DISCUSSION	14
BIBLIOGRAPHIE	18
ANNEXE A - LABORATOIRES PARTICIPANTS	19

TABLEAUX

N°		
1.	Valeurs recommandées et paramètres statistiques (valeurs aberrantes exclues)	2
2a.	Données sur les méthodes d'analyse du CZN-1 et du CPB-1	4
2b.	Données sur les méthodes d'analyse du CCU-1	5
2c.	Données sur les méthodes d'analyse du tungstène dans le MP-1a	6
2d.	Données sur les méthodes d'analyse de l'étain dans le MP-2	6
3a.	Résultats analytiques, moyennes et écarts-types de laboratoire pour le bismuth dans le CZN-1	7
3b.	Résultats analytiques, moyennes et écarts-types de laboratoire pour l'étain dans le CZN-1	8
3c.	Résultats analytiques, moyennes et écarts-types de laboratoire pour le sélénium dans le CZN-1	8
3d.	Résultats analytiques, moyennes et écarts-types de laboratoire pour le manganèse dans le CPB-1	9
3e.	Résultats analytiques, moyennes et écarts-types de laboratoire pour l'étain dans le CPB-1	10
3f.	Résultats analytiques, moyennes et écarts-types de laboratoire pour le sélénium dans le CPB-1	10
3g.	Résultats analytiques, moyennes et écarts-types de laboratoire pour le fer dans le CCU-1	11
3h.	Résultats analytiques, moyennes et écarts-types de laboratoire pour le soufre dans le CCU-1	11
3i.	Résultats analytiques, moyennes et écarts-types de laboratoire pour l'arsenic dans le CCU-1	12
3j.	Résultats analytiques, moyennes et écarts-types de laboratoire pour le sélénium dans le CCU-1	13

TABLEAUX (suite)

N°		Page
3k.	Résultats analytiques, moyennes et écarts-types de laboratoire pour le tungstène dans le MP-1a	13
3l.	Résultats analytiques, moyennes et écarts-types de laboratoire pour l'étain dans le MP-2	14
4.	Moyenne globale et valeurs médianes	14

FIGURES

1a.	Histogramme pour le bismuth dans le CZN-1	15
1b.	Histogramme pour l'étain dans le CZN-1	15
1c.	Histogramme pour le sélénium dans le CZN-1	15
1d.	Histogramme pour le manganèse dans le CPB-1	15
1e.	Histogramme pour l'étain dans le CPB-1	16
1f.	Histogramme pour le sélénium dans le CPB-1	16
1g.	Histogramme pour le fer dans le CCU-1	16
1h.	Histogramme pour le soufre dans le CCU-1	16
1i.	Histogramme pour l'arsenic dans le CCU-1	17
1j.	Histogramme pour le sélénium dans le CCU-1	17
1k.	Histogramme pour le tungstène dans le MP-1a	17
1l.	Histogramme pour l'étain dans le MP-2	17

INTRODUCTION

Le Projet canadien des matériaux de référence certifiés (PCMR) vise à fournir des minerais, des concentrés et des produits connexes de référence de composition qui sont caractéristiques des gisements canadiens et qui ne peuvent en général être obtenus d'autres sources. Ces matériaux de référence sont produits à l'intention des laboratoires d'analyse où on effectue des travaux reliés à l'exploitation minière, à la métallurgie et aux sciences de la terre. Ils sont décrits dans un catalogue disponible auprès du CANMET, Énergie, Mines et Ressources Canada, Ottawa (1).

Il arrive à l'occasion que certains éléments ou constituants d'intérêt d'un matériau de référence particulier n'aient pas été assez bien caractérisés par un programme d'analyse interlaboratoire pour que le PCMR puisse assigner des valeurs recommandées pour les concentrations de ces éléments dans le matériau. La seule façon de résoudre ce problème consiste à utiliser des résultats analytiques additionnels ou à réaliser un autre programme interlaboratoire. Le présent rapport résume les résultats d'un deuxième programme interlaboratoire réalisé en 1983-1984 pour le CZN-1 (2), le CPB-1 (3), le CCU-1 (4), le MP-1a (5) et le MP-2 (6), et de leur combinaison avec les résultats des programmes interlaboratoires initiaux. Ces nouveaux résultats permettent d'assigner des valeurs recommandées pour le bismuth, l'étain et le sélénium dans le CZN-1; le manganèse, l'étain et le sélénium dans le CPB-1; le fer, le soufre, l'arsenic et le sélénium dans le CCU-1; le tungstène dans le MP-1a; et l'étain dans le MP-2.

NATURE ET PRÉPARATION

Les renseignements concernant l'origine, la préparation physique, les compositions chimique et minéralogique et les distributions granulométriques pour le CZN-1 (2), le CPB-1 (3), le CCU-1 (4), le MP-1a (5) et le MP-2 (6) ont été donnés dans les rapports précédents.

PROGRAMME INTERLABORATOIRE

Les laboratoires qui ont participé, en vertu de contrats accordés par le CANMET, au programme interlaboratoire de 1983-1984 sont énumérés par ordre de numéro de laboratoire à l'annexe A. On leur a demandé de fournir les résultats de cinq analyses répétées portant sur les éléments d'intérêt d'une bouteille du matériau de référence, réalisées à l'aide d'une méthode de leur choix, et de présenter les résultats sur une base "tel quel". Lorsqu'un laboratoire a présenté deux ensembles de résultats pour un élément, on a considéré ces deux ensembles comme statistiquement indépendants. Les valeurs recommandées sont données au tableau 1. Les informations relatives aux méthodes du présent programme interlaboratoire sont présentées au tableau 2. Toutes les informations disponibles concernant l'analyse sont résumées au tableau 3; les données du présent programme interlaboratoire sont présentées avec le numéro du laboratoire correspondant.

TRAITEMENT STATISTIQUE DES RÉSULTATS ANALYTIQUES

DÉTECTION DES VALEURS ABERRANTES

Afin de ne pas fausser les statistiques, on n'a pas tenu compte, dans les calculs subséquents, des groupes de résultats dont les moyennes s'écartaient de plus du double de l'écart-type global par rapport à la moyenne calculée initialement. Tous les résultats qui ont été rejetés sont identifiés dans le tableau 3.

ESTIMATION DES VALEURS RECONNUES ET DES LIMITES DE CONFIANCE DE 95 %

On s'est basé sur une analyse de variance pour estimer la valeur reconnue et sa variance. Dans cette approche, on considère que les résultats du programme de certification décrit ne constituent qu'un échantillonnage d'un groupe universel de résultats. On a supposé que les données analytiques étaient appropriées au modèle (7).

Tableau 1 - Valeurs recommandées et paramètres statistiques (valeurs aberrantes exclues)

Matériau de référence	Élément	Nombre de laboratoires	Nombre de résultats	Moyenne globale	Limite de confiance de 95 %		σ_A
					Inférieure	Supérieure	
CZN-1	Bi	17	148	27 µg/g	24	30	2
	Sn	14	103	65 µg/g	52	77	5
	Se	14	113	5,5 µg/g	4,5	6,6	0,6
CPB-1	Mn	22	187	0,039 %	0,037	0,040	0,001
	Sn	13	93	0,019 %	0,014	0,024	0,001
	Se	15	106	30 µg/g	27	32	1
CCU-1	Fe	10	70	30,87 %	30,64	31,10	0,08
	S	13	90	35,4 %	34,9	35,9	0,2
	As	20	156	41 µg/g	38	45	3
	Se	15	113	120 µg/g	111	129	5
MP-1a	W	20	100	0,040 %	0,035	0,044	0,002
MP-2	Sn	12	65	0,043 %	0,040	0,045	0,002

$$x_{ij} = \mu + y_i + e_{ij}$$

où x_{ij} = j^e résultat du groupe i,

μ = valeur reconnue vraie,

y_i = écart entre la moyenne des résultats du groupe i ($\bar{x}_i.$) et μ, et

e_{ij} = écart entre x_{ij} et $\bar{x}_i.$

On suppose que y_i et e_{ij} ont tous deux des distributions normales avec des moyennes de zéro et des variances de ω^2 et σ^2 respectivement. On évalue la signification de ω^2 en comparant le rapport des carrés moyens entre groupes aux carrés moyens à l'intérieur des groupes avec la valeur de F au niveau de confiance de 95 % et avec les degrés de liberté appropriés.

La valeur reconnue du modèle considéré est évaluée d'après $\bar{x}..$, la moyenne des moyennes de chaque groupe:

$$\bar{x}.. = \sum_{i}^{k} \bar{x}. \Big/ k$$

où k = nombre de groupes.

On a calculé la moyenne globale en utilisant des moyennes de laboratoire individuelles plutôt que des valeurs individuelles comme on le fait habituellement dans le PCMR en raison de l'inégalité du nombre de résultats d'analyses répétées de chaque laboratoire obtenus dans les programmes interlaboratoires initial et actuel pour le CZN-1, le CPB-1 et le CCU-1. Les nombres de répétitions étaient de dix et cinq respectivement, ce qui donnerait aux valeurs des laboratoires du programme initial un poids deux fois plus grand que celui des valeurs des laboratoires du programme actuel dans le calcul des moyennes globales basé sur les résultats individuels.

La valeur de σ^2 est évaluée d'après s_1^2 qui est donné par

$$s_1^2 = \sum_{i}^{k} \sum_{j}^{n_i} (x_{ij} - \bar{x}_i.)^2 \Big/ \sum_{i}^{k} n_i - k.$$

où n_i = nombre de résultats du groupe i.

La valeur de ω^2 est évaluée d'après

$$w^2 = (s_2^2 - s_1^2) \Big/ \frac{1}{k-1} \left(\sum_i^k n_i - \sum_i^k n_i^2 \Big/ \sum_i^k n_i \right)$$

où

$$s_2^2 = \sum_i^k n_i (\bar{x}_i. - \bar{x}..)^2 \Big/ k-1.$$

La variance de la moyenne globale est donnée par

$$V[\bar{x}..] = \left(\sum_i^k n_i^2 / (\sum_i^k n_i)^2 \right) w^2 + \left(1/\sum_i^k n_i \right) \sigma^2$$

et les limites de confiance de 95 % pour $\bar{x}..$ sont

$$\bar{x}.. \pm t_{0,975,\,(k-1)} \sqrt{V[\bar{x}..]}$$

Il faut remarquer que des limites de confiance de 95 % signifient que pour 100 exécutions du programme de certification, la moyenne globale serait dans 95 cas à l'intérieur des limites prévues.

L'écart-type moyen à l'intérieur des groupes, σ_A, est une mesure de la précision moyenne à l'intérieur des bouteilles telle que déterminée par les méthodes analytiques utilisées. Il en découle donc qu'un laboratoire utilisant une méthode de reproductibilité moyenne ou supérieure devrait obtenir des résultats particuliers pour un élément certifié donné dont la précision est au moins comparable à la valeur indiquée pour σ_A.

Tableau 2a - Données sur les méthodes d'analyse du CZN-1 et du CPB-1

Élément	Matériau de référence	Numéro du laboratoire	Méthode de dosage	Séparation, décomposition, etc.
Bi	CZN-1	2,3,7,9	Absorption atomique	Décomposition avec un mélange d'acides
		6,8	Absorption atomique (sans flamme)	Décomposition avec un mélange d'acides; production de BiH_4; tube de quartz
		5	Absorption atomique	Décomposition avec un mélange d'acides; extraction du Bi avec du cupferron dans de la MIBC. Matière organique détruite et reprise dans du HCl
		4	Aucune donnée	
Sn	CZN-1, CPB-1	2,3,5	Absorption atomique	Fusion avec du Na_2O_2 + Na_2CO_3; repris dans du HCl dilué
		6	Absorption atomique (sans flamme)	Fusion dans du Na_2O_2 + Na_2CO_3; production de SnH_4
		8	"	Décomposition avec un mélange d'acides; production de SnH_4
		7	Fluorescence X	
		4	Aucune donnée	
Se	CZN-1, CPB-1	3	Absorption atomique (sans flamme)	Décomposition avec un mélange d'acides, production de H_2Se
		6	"	Décomposition avec un mélange d'acides; extraction du Se avec du 2,3-diaminonaphtalène; production de H_2Se
		10	"	Fusion avec du $K_2S_2O_7$; production de H_2Se
		7,9	Colorimétrie	Décomposition avec un mélange d'acides, formation d'un composé coloré avec la diaminobenzidine
		8	Émission atomique en plasma à couplage inductif (ICP-AE)	Décomposition avec un mélange d'acides
		4	Aucune donnée	
	CZN-1	1	INAA	Analyse par activation neutronique instrumentale
	CPB-1	2	Colorimétrie	Décomposition avec un mélange d'acides; formation d'un composé coloré avec la diaminobenzidine
Mn	CPB-1	2,3,4,5,6, 7,8,9,10	Absorption atomique	Décomposition avec un mélange d'acides
		1	INAA	Analyse par activation neutronique instrumentale

Tableau 2b - Données sur les méthodes d'analyse du CCU-1

Élément	Numéro du laboratoire	Méthode de dosage	Séparation, c[illegible]osition, etc.
Fe	7,8,10	Absorption atomique	Décomposition avec un mélange d'acides
	3,4,5,9	Titrimétrie	Décomposition avec un mélange d'acides; titrage au bichromate
	2	"	Fusion avec du Na_2O_2 + Na_2CO_3; précipitation du Fe_2O_3 avec du NH_4OH; titrage au bichromate
	1	INAA	Analyse par activation neutronique instrumentale
	6	Fluorescence X	Fusion avec du $K_2S_2O_7$; broyé et réduit en granules
S	3,6,8	Gravimétrie	Décomposition avec un mélange d'acides; précipitation du S sous forme de $BaSO_4$
	5,6,7	"	HNO_3 + HCl + BR_2; précipitation du S sous forme de $BaSO_4$
	5a	"	Fusion avec du K_2CO_3 + KNO_3; élimination des carbonates par filtration; précipitation du S sous forme de $BaSO_4$
	2,9,10	Titrimétrie	Combustion dans un four à induction Leco; titrage iodométrique
	1	PRGAMA	Analyse par activation aux photons gamma instantanés
	4	Aucune donnée	
As	8,10b	Absorption atomique (sans flamme)	Décomposition avec un mélange d'acides; génération d'arsine
	10a	"	Fusion avec du $K_2S_2O_7$; production d'arsine
	2,3,5,7,9	Colorimétrie	Décomposition avec un mélange d'acides; production d'arsine piégée dans une solution de diéthyldithiocarbonate d'argent dans la pyridine
	1,6	INAA	Analyse par activation neutronique instrumentale
	4	Aucune donnée	
Se	3	Absorption atomique (sans flamme)	Décomposition avec un mélange d'acides; production de H_2Se
	6	Absorption atomique (four à tube de graphite)	Décomposition avec un mélange d'acides; extraction du Se(IV) avec du 2,3-diaminonaphtalène
	2,7,9	Colorimétrie	Décomposition avec un mélange d'acides; formation d'un composé coloré avec la diaminobenzidine
	8	Fluorescence X	
	4	Aucune donnée	

Tableau 2c - Données sur les méthodes d'analyse du tungstène dans le MP-1a

Numéro du laboratoire	Méthode de dosage	Décomposition, séparation, etc.
1,6	INAA	Analyse par activation neutronique instrumentale
3,5,10	Colorimétrie	Fusion avec du $K_2S_2O_7$; développement de la couleur avec du KSCN
2,7,8	Fluorescence X	Briquette
4	Aucune donnée	

Tableau 2d - Données sur les méthodes d'analyse de l'étain dans le MP-2

Numéro du laboratoire	Méthode de dosage	Décomposition, séparation, etc.
3,5	Absorption atomique	Fusion avec du Na_2O_2 + Na_2CO_3; séparation du R_2O_3; repris dans du HCl dilué
8	Absorption atomique (sans flamme)	Décomposition avec un mélange d'acides; production d'hydrure d'étain
2,7	Fluorescence X	Briquette
6	Fluorescence X	Sable quartzeux + briquette de liant

Tableau 3a - Résultats analytiques, moyennes et écarts-types de laboratoire pour le bismuth dans le CZN-1

BISMUTH (µg/g)

							MOYENNE	É.-T.
	(AA)	89.3000	106.3000	95.2000	83.3000	83.3000	92.3200	9.6434
		89.3000	100.0000	93.8000	105.3000	77.4000		
	(COLOR)	23.0000	22.4000	21.2000	21.4000	22.9000	22.7500	.9490
		23.6000	24.4000	23.0000	23.0000	23.0000		
	(AA)	25.0000	25.0000	25.0000	27.0000	25.0000	25.4000	.8433
		25.0000	27.0000	25.0000	25.0000	25.0000		
	(AA)	100.0000	110.0000	110.0000	120.0000	140.0000	122.000013.1656	
		130.0000	140.0000	120.0000	120.0000	130.0000		
	(AA)	56.0000	58.0000	56.0000	60.0000	56.0000	57.7000	2.0028
		61.0000	56.0000	60.0000	58.0000	56.0000		
	(AA)	601.2020	601.2020	601.2020	601.2020	601.2020	601.2020	.0000
		601.2020	601.2020	601.2020	601.2020	601.2020		
	(AA)	23.0000	17.0000	15.0000	23.0000	18.0000	19.3333	3.2660
		20.0000						
	(AA)	24.0000	27.0000	27.0000	27.0000	25.0000	26.1000	1.2202
		27.0000	27.0000	27.0000	25.3000	24.5000		
	(AA)	70.0000	70.0000	70.0000	60.0000	70.0000	70.0000	4.7140
		80.0000	70.0000	70.0000	70.0000	70.0000		
	(AA)	32.0000	29.0000	32.0000	25.0000	32.0000	29.7500	2.8447
		30.0000	29.0000	27.0000	27.0000	30.0000		
		30.0000	32.0000	30.0000	25.0000	30.0000		
		27.0000	29.0000	33.0000	27.0000	29.0000		
	(COLOR)	30.0000	36.0000	37.0000	49.0000	27.0000	32.2000	7.1616
		25.0000	31.0000	25.0000	30.0000	32.0000		
	(AA)	25.0000	25.0000	25.0000	25.0000	25.0000	25.0000	0.0000
		25.0000	25.0000	25.0000	25.0000	25.0000		
	(AA)	23.7000	23.2000	23.8000	23.7000	24.0000	23.9200	.4211
		23.9000	22.7000	23.7000	23.0000	23.9000		
	(AA)	36.0000	30.0000	28.0000	44.0000	36.0000	34.2500	6.7974
		34.0000	36.0000	35.0000	22.0000	44.0000		
		40.0000	26.0000					
	(AA)	22.8000	25.2000	22.8000	21.6000	24.0000	23.0800	1.2519
		24.0000	24.4000	21.6000	22.4000	22.0000		
	(ES)	30.0000	35.0000	28.0000	25.0000	20.0000	27.6000	5.5946
	(ES)	20.0000	15.0000	20.0000	20.0000	25.0000	19.0000	3.1623
		20.0000	20.0000	20.0000	15.0000	15.0000		
LAB- 2	(AA)	37.7	37.7	38.3	37.7	37.9	37.8600	.2608
LAB- 3	(AA)	57.	62.	59.	59.	59.	59.2000	1.7889
LAB- 4	(AA)	80.	70.	60.	70.	70.	70.0000	7.0711
LAB- 5	(AA)	30.	25.	27.	29.	27.	27.6000	1.9494
LAB- 6	(AA)	30.	28.	29.	27.	27.	28.2000	1.3038
LAB- 7	(AA)	93.	88.	94.	96.	91.	92.8000	3.2711
LAB- 8	(AA)	26.39	26.35	25.68	26.34	25.35	26.0220	.4777
LAB- 9	(AA)	35.	40.	39.	38.	35.	37.4000	2.3022

Tableau 3b - Résultats analytiques, moyennes et écarts-types de laboratoire pour l'étain dans le CZN-1

ÉTAIN (µg/g)

							MOYENNE	É.-T.
	(COLOR)	75.0000	75.0000	76.0000	76.0000	74.0000	77.5000	4.4535
		76.0000	76.0000	89.0000	77.0000	81.0000		
	(ES)*	200.0000	260.0000	220.0000	200.0000	240.0000	209.0000	24.2441
		200.0000	190.0000	200.0000	180.0000	200.0000		
	(POLAR)	72.0000	70.0000	80.0000	72.0000	72.0000	72.0000	3.0185
		69.0000	72.0000	72.0000	71.0000	70.0000		
	(ES)	20.0000	20.0000	20.0000	20.0000		20.0000	0.0000
	(AA)	100.0000	80.0000	80.0000	80.0000	80.0000	90.5000	13.5627
		100.0000	100.0000	80.0000	100.0000	100.0000		
		80.0000	50.0000	100.0000	100.0000	100.0000		
		100.0000	100.0000	100.0000	100.0000	80.0000		
	(COLOR)	48.9000	52.9000	47.5000	50.9000	48.9000	49.7100	1.7110
		50.4000	50.8000	48.5000	47.6000	50.7000		
	(ES)	105.0000	80.0000	110.0000	85.0000	90.0000	94.0000	12.9422
	(ES)	85.0000	75.0000	68.0000	64.0000	67.0000	70.9000	7.0624
		72.0000	80.0000	67.0000	67.0000	64.0000		
LAB- 2	(AA)	76.	78.	75.	76.	75.	76.0000	1.2247
LAB- 3	(AA)	71.	71.	71.	71.	71.	71.0000	0.0000
LAB- 4	(XRF)	55.	58.	47.	50.	51.	52.2000	4.3243
LAB- 5	(AA)	70.	70.	78.	60.	62.	68.0000	7.2111
LAB- 6	(AA)	65.	68.	65.	63.	68.	65.8000	2.1679
LAB- 7	(XRF)	38.	42.	40.	35.	36.	38.2000	2.8636
LAB- 8	(AA)	64.	60.	68.	60.	68.	64.0000	4.0000

*Groupe de valeurs aberrantes

Tableau 3c - Résultats analytiques, moyennes et écarts-types de laboratoire pour le sélénium dans le CZN-1

SÉLÉNIUM (µg/g)

							MOYENNE	É.-T.
	(COLOR)	8.0000	7.7000	7.0000	7.7000	7.7000	6.7100	1.0290
		6.2000	5.7000	5.7000	5.2000	6.2000		
	(COLOR)	5.0000	5.6000	4.8000	4.6000	4.6000	4.9600	.2951
		5.0000	4.8000	5.0000	5.2000	5.0000		
	(COLOR)	3.6000	4.4000	4.8000	4.4000	4.2000	4.4400	.3502
		4.6000	4.4000	4.8000	4.6000	4.6000		
	(COLOR)	3.9000	4.0000	4.2000	4.0000	3.9000	3.9900	.2079
		4.4000	3.9000	3.6000	4.0000	4.0000		
	(AA)	5.0100	5.0100	5.0100	5.0100	6.0120	5.5110	.5281
		6.0120	5.0100	6.0120	6.0120	6.0120		
	(AA)	3.2000	5.8000	6.1000	5.2000	4.8000	5.3500	1.0784
		4.9000	6.3000	6.5000				
	(COLOR)	6.0000	6.0000	6.0000	6.0000	6.0000	6.0000	0.0000
		6.0000	6.0000	6.0000	6.0000	6.0000		
	(AA)	4.7000	5.2000	5.4000	4.9000	5.3000	5.0100	.3604
		4.7000	5.1000	5.6000	4.6000	4.6000		
	(AA)	3.3000	3.4000	3.5000	3.3000	3.5000	3.1700	.2791
		2.7000	2.9000	3.0000	2.9000	3.2000		
LAB- 4	(COLOR)	2.	4.	4.	4.	2.	3.2000	1.0954
LAB- 6	(AA)	5.4	5.4	5.5	5.4	5.4	5.4200	.0447
LAB- 7	(COLOR)	8.	9.	9.	10.	8.	8.8000	.8367
LAB- 8	(ICP)	10.	12.	10.	10.	10.	10.4000	.8944
LAB- 9	(COLOR)*	84.	73.	80.	78.	80.	79.0000	4.0000
LAB-10	(AA)	4.6	4.6	4.2	4.2	4.2	4.3600	.2191

*Groupe de valeurs aberrantes

Tableau 3d - Résultats analytiques, moyennes et écarts-types de laboratoire pour le manganèse dans le CPB-1

MANGANÈSE (poids en %)

							MOYENNE	É.-T.
	(COLOR)	.0392	.0402	.0400	.0392	.0395	.0395	.0004
		.0392	.0395	.0392	.0392	.0395		
	(AA)	.0360	.0360	.0360	.0370	.0370	.0365	.0007
		.0350	.0370	.0370	.0370	.0370		
	(AA)	.0400	.0420	.0420	.0420	.0400	.0408	.0010
		.0400	.0400	.0400	.0420	.0400		
	(AA)	.0390	.0400	.0410	.0390	.0400	.0403	.0008
		.0410	.0410	.0410	.0400	.0410		
	(AA)	.0380	.0380	.0370	.0370	.0370	.0373	.0005
		.0370	.0370	.0370	.0370	.0380		
	(AA)	.0420	.0420	.0420	.0420	.0420	.0420	.0000
		.0420	.0420	.0420				
	(AA)	.0375	.0365	.0365	.0370	.0365	.0371	.0005
		.0370	.0370	.0380	.0375	.0370		
	(AA)	.0430	.0440	.0430	.0430	.0430	.0431	.0006
		.0440	.0430	.0430	.0430	.0420		
	(AA)	.0420	.0420	.0390	.0420	.0400	.0406	.0010
		.0400	.0400	.0400	.0400	.0400		
		.0420	.0400	.0400	.0400	.0420		
		.0400	.0400	.0400	.0420	.0400		
	(AA)	.0397	.0403	.0405	.0404	.0392	.0398	.0005
		.0396	.0400	.0394	.0398	.0392		
	(AA)	.0290	.0293	.0370	.0370	.0352	.0336	.0035
		.0358	.0286	.0295	.0340	.0370		
		.0347	.0362					
	(AA)	.0319	.0324	.0324	.0325	.0323	.0321	.0004
		.0324	.0317	.0321	.0315	.0318		
	(ES)*	.0470	.0500	.0440	.0480	.0550	.0488	.0041
	(AA)	.0450	.0400	.0400	.0450	.0400	.0419	.0023
		.0400	.0450	.0425	.0400	.0440		
		.0410	.0400					
LAB- 1	(NAA)	0.0406	0.0416	0.0412	0.0407	0.0399	.0408	.0006
LAB- 2	(AA)	0.0403	0.0403	0.0407	0.0406	0.0402	.0404	.0002
LAB- 3	(AA)*	0.0272	0.0273	0.0275	0.0278	0.0269	.0273	.0003
LAB- 4	(AA)	0.038	0.038	0.038	0.038	0.038	.0380	.0000
LAB- 5	(AA)	0.039	0.039	0.039	0.039	0.039	.0390	.0000
LAB- 6	(AA)	0.041	0.041	0.042	0.042	0.041	.0414	.0005
LAB- 7	(AA)	0.0322	0.0314	0.0315	0.0313	0.0311	.0315	.0004
LAB- 8	(AA)	0.0389	0.0396	0.0397	0.0416	0.0399	.0399	.0010
LAB- 9	(AA)	0.0402	0.0408	0.0402	0.0398	0.0400	.0402	.0004
LAB-10	(AA)	0.0405	0.0405	0.0380	0.0405	0.0405	.0400	.0011

*Groupe de valeurs aberrantes

Tableau 3e - Résultats analytiques, moyennes et écarts-types de laboratoire pour l'étain dans le CPB-1

ÉTAIN (poids en %)

							MOYENNE	É.-T.
	(COLOR)	.0208	.0164	.0202	.0194	.0188	.0190	.0013
		.0193	.0201	.0191	.0181	.0182		
	(ES)*	.0380	.0400	.0430	.0440	.0420	.0412	.0023
		.0370	.0420	.0430	.0410	.0420		
	(ES)	.0190	.0190	.0190	.0190		.0190	.0000
	(AA)	.0200	.0200	.0250	.0200	.0250	.0213	.0022
		.0200	.0200	.0200	.0200	.0200		
		.0200	.0250	.0250	.0250	.0200		
		.0200	.0200	.0200	.0200	.0200		
	(AA)	.0153	.0161	.0163	.0161	.0160	.0162	.0008
		.0181	.0161	.0197	.0165	.0154		
	(ES)	.0300	.0260	.0310	.0270	.0280	.0284	.0021
	(ES)	.0300	.0320	.0300	.0300	.0280	.0305	.0018
		.0330	.0330	.0300	.0310	.0280		
LAB- 2	(AA)	0.0235	0.0230	0.0234	0.0231	0.0231	.0232	.0002
LAB- 3	(AA)	0.0186	0.0193	0.0193	0.0186	0.0193	.0190	.0004
LAB- 4	(XRF)	0.0063	0.0059	0.0061	0.0065	0.0064	.0062	.0002
LAB- 5	(AA)	0.0130	0.0130	0.0136	0.0118	0.0148	.0132	.0011
LAB- 6	(AA)	0.021	0.021	0.021	0.021	0.021	.0210	.0000
LAB- 7	(XRF)	0.0270	0.0277	0.0265	0.0269	0.0270	.0270	.0004
LAB- 8	(AA)	0.0036	0.0040	0.0044	0.0032	0.0040	.0038	.0005

*Groupe de valeurs aberrantes

Tableau 3f - Résultats analytiques, moyennes et écarts-types de laboratoire pour le sélénium dans le CPB-1

SÉLÉNIUM (µg/g)

							MOYENNE	É.-T.
	(COLOR)	29.8000	30.0000	30.8000	31.2000	32.0000	30.5500	1.1674
		32.5000	29.7000	30.7000	30.3000	28.5000		
	(COLOR)	32.8000	31.8000	32.2000	32.8000	32.4000	32.4800	.3676
		32.8000	32.2000	32.2000	32.8000	32.8000		
	(COLOR)	27.0000	24.0000	27.0000	25.0000	22.0000	25.4000	1.7127
		27.0000	24.0000	27.0000	25.0000	26.0000		
	(AA)	35.0000	34.0000	33.0000	33.0000	32.0000	33.5000	1.0488
		34.0000						
	(COLOR)	35.0000	36.0000	36.0000	37.0000	36.0000	36.0000	.6667
		36.0000	37.0000	36.0000	35.0000	36.0000		
	(AA)	31.0000	35.0000	29.0000	29.0000	29.0000	32.1000	3.1073
		35.0000	32.0000	36.0000	29.0000	36.0000		
	(AA)	30.0000	29.9000	28.8000	29.1000	29.3000	29.3100	.5259
		28.6000	29.7000	28.8000	29.9000	29.0000		
LAB- 1	(NAA)	33.	34.	35.	32.	35.	33.8000	1.3038
LAB- 2	(COLOR)	26.	26.	26.	26.	26.	26.0000	0.0000
LAB- 3	(AA)	19.	18.	18.	18.	17.	18.0000	.7071
LAB- 4	(COLOR)	24.	26.	26.	26.	26.	25.6000	.8944
LAB- 6	(AA)	32.	32.	33.	32.	32.	32.2000	.4472
LAB- 7	(COLOR)	26.	25.	24.	25.	32.	26.0000	3.3333
LAB- 8	(ICP)	30.	30.	30.	30.	30.	30.0000	0.0000
LAB- 9	(COLOR)*	56.	60.	64.	55.	52.	57.4000	4.6690
LAB-10	(AA)	44.1	39.1	39.1	37.8	36.5	39.3200	2.8813

*Groupe de valeurs aberrantes

Tableau 3g - Résultats analytiques, moyennes et écarts-types de laboratoire pour le fer et le CCU-1

FER (poids en %)

							MOYENNE	É.-T.
	(TITR)	30.9419	30.9920	30.8918	30.9920	30.7816	30.9235	.0790
		30.9419						
	(TITR)	30.9920	30.8918	30.7916	30.9419		30.9043	.0896
	(TITR)	30.8918	30.8517	30.8717	30.8016	30.8116	30.8136	.0448
		30.8116	30.7916	30.7816	30.7615	30.7615		
	(TITR)	30.6000	30.6000	30.6200	30.6100	30.6000	30.6010	.0160
		30.6000	30.6100	30.5600	30.6100	30.6000		
	(TITR)	31.3400	31.2200	31.2900	31.4500	31.4500	31.3540	.1006
	(TITR)	30.8700	30.9400	30.9400	30.8700	30.5300	30.8300	.1713
LAB- 1	(NAA)	33.3	32.4	32.4	32.6	32.8	32.7000	.3742
LAB- 2	(TITR)	30.63	30.63	30.75	30.82	30.78	30.7220	.0876
LAB- 3	(TITR)	30.59	30.52	30.73	30.60	30.73	30.6340	.0929
LAB- 4	(TITR)	31.04	31.00	30.97	30.99	31.01	31.0020	.0259
LAB- 5	(TITR)	30.93	30.93	30.93	30.98	30.98	30.9500	.0274
LAB- 6	(XRF)	31.64	31.58	31.58	31.55	31.61	31.5920	.0342
LAB- 7	(AA)	29.35	29.38	29.14	29.11	29.46	29.2880	.1543
LAB- 8	(AA)*	35.23	34.88	34.88	34.87	35.01	34.9740	.1544
LAB- 9	(TITR)	30.50	30.24	29.95	30.00	30.00	30.1380	.2318
LAB-10	(AA)*	25.6	26.0	26.0	26.0	26.0	25.9200	.1789

*Groupe de valeurs aberrantes

Tableau 3h - Résultats analytiques, moyennes et écarts-types de laboratoire pour le soufre dans le CCU-1

SOUFRE (poids en %)

							MOYENNE	É.-T.
	(COMB)	36.9000	36.7000	36.6000	36.7500	36.8000	36.8500	.1886
		36.7000	36.9500	37.2000	37.1000	36.8000		
	(GRAV)	35.6313	35.6513	35.6913	35.5711	35.5812	35.6623	.0667
		35.7114	35.7715	35.6112	35.7214	35.7214		
	(GRAV)	35.7000	35.6300	35.7200	35.6100	35.6100	35.6790	.0472
		35.6600	35.7200	35.7000	35.7300	35.7100		
	(GRAV)	35.1200	35.9000	35.4000	35.5600	35.6000	35.5160	.2858
	(GRAV)	35.5500	34.6400	35.5000	35.1900	35.7300	35.3220	.4280
LAB- 1	(PGAA)	34.5	34.3	34.4	35.0	33.6	34.3600	.5030
LAB- 2	(COMB)	35.7	35.8	35.4	35.6	35.7	35.6400	.1517
LAB- 3	(GRAV)	36.26	36.10	36.19	36.32	36.41	36.2560	.1189
LAB- 4	(GRAV)	36.37	36.13	36.31	36.43	36.39	36.3260	.1178
LAB- 5	(GRAV)	36.07	35.72	35.65	35.74	35.84	35.8040	.1635
LAB- 6	(GRAV)	35.19	35.08	35.07	35.18	35.54	35.2120	.1915
LAB- 7	(GRAV)	34.0	33.6	33.9	33.9	34.0	33.8800	.1643
LAB- 8	(GRAV)	35.64	35.67	35.51	35.49	35.70	35.6020	.0958
LAB- 9	(COMB)	35.78	35.53	35.79	35.58	35.76	35.6880	.1232
LAB-10	*	33.26	33.64	33.80	33.52	33.49	33.5420	.1993
		40.2	39.5	39.6	40.2	39.5	39.8000	.3674

*Groupe de valeurs aberrantes

Tableau 31 - Résultats analytiques, moyennes et écarts-types de laboratoire pour l'arsenic dans le CCU-1

ARSENIC (µg/g)

							MOYENNE	É.-T.
	(COLOR)	44.0000	44.2000	41.8000	40.2000	43.8000	44.3400	2.0828
		45.6000	44.8000	46.2000	45.6000	47.2000		
	(COLOR)	41.0000	50.0000	47.0000	46.0000	49.0000	51.8000	7.3756
		61.0000	60.0000	63.0000	54.0000	47.0000		
	(COLOR)	35.0000	34.0000	33.0000	32.0000	33.0000	33.5000	1.9579
		31.0000	32.0000	32.0000	37.0000	36.0000		
	(COLOR)	54.0000	54.0000	52.0000	54.0000	54.0000	55.0000	3.0185
		62.0000	52.0000	56.0000	58.0000	54.0000		
	(COLOR)	42.0000	42.0000	51.0000	48.0000	47.0000	46.0833	3.4234
		48.0000	50.0000	42.0000	48.0000	47.0000		
		41.0000	47.0000					
	(COLOR)	40.0000	30.0000	40.0000	40.0000	30.0000	35.5556	5.2705
		30.0000	40.0000	30.0000	40.0000			
	(NAA)	43.6000	42.2000	43.9000	43.9000	44.3000	44.7833	2.0980
		50.4000	45.2000	46.2000	44.7000	42.9000		
		45.8000	44.3000					
	(COLOR)	48.0962	46.0922	48.0962	48.0962	48.0962	46.9940	2.8517
		39.0782	48.0962	48.0962	48.0962	48.0962		
	(COLOR)	28.8000	31.3000	31.6000	30.0000	31.4000	30.8000	1.0635
		31.0000	32.3000	31.6000	30.2000	29.8000		
	(ES)*	70.0000	55.0000	60.0000	100.0000	75.0000	72.000017.5357	
	(AA)	24.3000	22.1000	28.7000	23.2000	29.8000	25.4000	3.1113
		28.7000	23.2000	23.2000				
LAB- 1	(NAA)	51.	49.	51.	50.	48.	49.8000	1.3038
LAB- 2	(COLOR)	41.7	41.0	41.5	42.1	41.6	41.5800	.3962
LAB- 3	(COLOR)	36.	39.	38.	40.	38.	38.2000	1.4832
LAB- 4	(TITR)	38.	38.	38.	37.	37.	37.6000	.5477
LAB- 5	(COLOR)	40.	40.	40.	40.	40.	40.0000	0.0000
LAB- 6	(NAA)	49.	51.	50.	51.	53.	50.8000	1.4832
LAB- 7	(COLOR)	35.	32.	39.	34.	36.	35.2000	2.5884
LAB- 8	(AA)	32.	44.	50.	40.	42.	43.2000	9.4446
LAB- 9	(COLOR)	48.	40.	42.	50.	43.	44.6000	4.2190
LAB-10	(AA)	35.	35.	32.	38.	36.	35.2000	2.1679
LAB-10	(AA)	33.	32.	29.	30.	29.	30.6000	1.8166

*Groupe de valeurs aberrantes

Tableau 3j - Résultats analytiques, moyennes et écarts-types de laboratoire pour le sélénium dans le CCU-1

SÉLÉNIUM (µg/g)

							MOYENNE	É.-T.
	(COLOR)	105.0000	100.0000	111.0000	104.0000	104.0000	104.6000	3.6878
		98.0000	106.0000	104.0000	106.0000	108.0000		
	(COLOR)	103.0000	105.0000	110.0000	107.0000	100.0000	105.7000	6.3605
		96.0000	110.0000	110.0000	117.0000	99.0000		
	(XRF)	127.0000	124.0000	136.0000	129.0000	130.0000	127.5000	3.5355
		124.0000	126.0000	126.0000	126.0000	127.0000		
	(COLOR)	140.0000	120.0000	130.0000	130.0000	120.0000	123.0000	9.4868
		110.0000	110.0000	120.0000	120.0000	130.0000		
	(COLOR)	129.0000	126.0000	126.0000	131.0000	127.0000	128.0000	2.2608
		131.0000	131.0000	127.0000	126.0000	126.0000		
	(XRF)	60.0000	70.0000	60.0000	60.0000	70.0000	65.0000	5.2705
		70.0000	60.0000	70.0000	60.0000	70.0000		
	(AA)	139.0000	140.0000	154.0000	147.0000	144.0000	142.5000	6.6542
		136.0000	133.0000	150.0000	145.0000	137.0000		
	(AA)	117.5000	114.8000	114.3000	113.0000	114.6000	114.6600	1.5094
		117.1000	114.5000	113.6000	113.9000	113.3000		
	(AA)	116.7000	116.7000	129.2000	125.0000	129.2000	124.2500	5.6702
		120.9000	125.0000	131.3000				
LAB- 1	(NAA)	132.	128.	129.	130.	131.	130.0000	1.5811
LAB- 2	(COLOR)	117.	116.	115.	122.	118.	117.6000	2.7019
LAB- 3	(AA)*	66.	68.	64.	63.	64.	65.0000	2.0000
LAB- 4	(COLOR)	125.	125.	125.	125.	125.	125.0000	0.0000
LAB- 6	(AA)	130.	130.	138.	144.	140.	136.4000	6.2290
LAB- 7	(COLOR)	72.	86.	72.	69.	64.	71.8000	8.7864
LAB- 8	(XRF)	120.	120.	130.	120.	110.	120.0000	7.0711
LAB- 9	(COLOR)	115.	128.	119.	130.	129.	124.2000	6.7602

*Groupe e valeurs aberrantes

Tableau 3k - Résultats analytiques, moyennes et écarts-types de laboratoire pour le tungstène dans le MP-1a

TUNGSTÈNE (poids en %)

							MOYENNE	É.-T.
	(NAA)	.0470	.0440	.0490	.0460	.0490	.0470	.0021
	(XRF)	.0477	.0448	.0481	.0459	.0482	.0459	.0021
	(ES)	.0290	.0294	.0298	.0294	.0296	.0294	.0003
	(COLOR)	.0440	.0400	.0400	.0400	.0440	.0416	.0022
	(AA)	.0360	.0360	.0410	.0380	.0400	.0382	.0023
	(COLOR)	.0530	.0490	.0480	.0470	.0490	.0492	.0023
	(COLOR)	.0380	.0410	.0380	.0360	.0360	.0378	.0020
	(COLOR)	.0350	.0360	.0360	.0370	.0380	.0364	.0011
	(COLOR)	.0490	.0450	.0400	.0470	.0470	.0448	.0029
	(COLOR)	.0350	.0320	.0320	.0290	.0350	.0326	.0023
	(COLOR)	.0436	.0467	.0422	.0417	.0456	.0440	.0022
	(COLOR)	.0310	.0320	.0320	.0320	.0330	.0320	.0007
LAB- 1	(NAA)	0.0460	0.0485	0.0475	0.0474	0.0482	.0475	.0010
LAB- 2	(XRF)	0.043	0.046	0.046	0.037	0.044	.0432	.0037
LAB- 3	(COLOR)	0.026	0.024	0.025	0.029	0.026	.0260	.0019
LAB- 4	(COLOR)	0.046	0.047	0.047	0.046	0.046	.0464	.0005
LAB- 5	(COLOR)*	0.066	0.075	0.063	0.059	0.059	.0644	.0066
LAB- 6	(NAA)	0.0450	0.0454	0.0443	0.0447	0.0447	.0450	.0004
LAB- 7	(XRF)	0.060	0.058	0.058	0.062	0.062	.0600	.0020
LAB- 8	(XRF)	0.020	0.020	0.020	0.019	0.021	.0200	.0007
LAB-10	(COLOR)	0.0240	0.0240	0.0240	0.0240	0.0240	.0240	0.0000

*Groupe de valeurs aberrantes

Tableau 3i - Résultats analytiques, moyennes et écarts-types de laboratoire pour l'étain dans le MP-2

		ÉTAIN (poids en %)					MOYENNE	É.-T.
	(AA)	.0440	.0390	.0410	.0390	.0390	.0404	.0022
	(AA)	.0440	.0470	.0540	.0480	.0510	.0488	.0038
	(XRF)	.0450	.0440	.0440	.0420	.0430	.0436	.0011
	(XRF)	.0400	.0420	.0400	.0390	.0400	.0402	.0011
	(XRF)*	.1200	.1300	.1200	.1100	.1200	.1200	.0071
	(AA)	.0389	.0377	.0372	.0372	.0383	.0379	.0007
	(AA)	.0500	.0480	.0490	.0500	.0470	.0488	.0013
LAB- 2	(XRF)	0.047	0.048	0.047	0.046	0.045	.0466	.0011
LAB- 3	(AA)	0.0386	0.0379	0.0372	0.0372	0.0381	.0378	.0006
LAB- 4	(XRF)	0.044	0.046	0.045	0.046	0.047	.0456	.0011
LAB- 5	(AA)	0.040	0.039	0.034	0.032	0.029	.0348	.0047
LAB- 6	(XRF)	0.039	0.036	0.036	0.036	0.038	.0370	.0014
LAB- 7	(XRF)	0.047	0.048	0.047	0.048	0.048	.0476	.0005
LAB- 8	(AA)	0.042	0.045	0.045	0.045	0.045	.0444	.0013

*Groupe de valeurs aberrantes

DISCUSSION

Le tableau 4 est un résumé d'une classification méthodologique des résultats analytiques acceptés dans laquelle il y a une distinction nette entre les différentes méthodes de décomposition, de séparation et de dosage. On n'a pas essayé de détecter s'il existe une différence statistiquement importante entre les moyennes globales des méthodes plus courantes.

Les histogrammes des résultats analytiques pour les différents éléments sont montrés à la figure 1 et, à l'exception de l'histogramme du bismuth dans le CZN-1, ils indiquent un bon degré d'uniformité entre les laboratoires participants. Cette caractéristique est aussi mise en évidence dans le tableau 4, dans lequel on compare la moyenne de tous les résultats acceptés, donnée par

$$\bar{\bar{x}} = \sum_{i}^{k} \frac{n_i}{\sum_{j} x_{ij}} \Big/ \sum_{j=1}^{k} n_i$$

avec la valeur médiane. On remarque une différence appréciable dans le cas du bismuth seulement. On constate en examinant le tableau 3a, pour le bismuth, qu'il y a prépondérance de résultats dont la valeur moyenne est inférieure à 40 µg/g, soit dans 17 groupes sur 24, exception faite du groupe de valeurs aberrantes évident pour lequel $\bar{x}_i$ = 601,2 µg/g.

La moyenne globale (moyenne des moyennes de laboratoire individuelles) de ces 17 groupes est de 27,4 µg/g. Cette valeur est très compatible avec la médiane trouvée pour tous les résultats acceptés. Les auteurs concluent donc que la valeur 27 µg/g est une meilleure estimation de la teneur en bismuth du CZN-1 que la moyenne globale de tous les résultats acceptés, c.-à-d. $\bar{\bar{x}}$.. = 39 µg/g, et ils proposent une valeur recommandée de 27 µg/g pour le bismuth dans le CZN-1.

On n'a pas essayé d'évaluer les résultats combinés des programmes interlaboratoires initial et actuel conformément aux critères de certification utilisés par le PCMR (9). On a considéré qu'il n'était pas justifié de faire cette évaluation en raison des différences dans l'organisation des deux programmes.

Tableau 4 - Moyennes globales et médianes

Matériau de référence	Élément	Moyenne globale	Médiane
CZN-1	Bi	38 µg/g	27 µg/g
	Sn	70 µg/g	71 µg/g
	Se	5,3 µg/g	5,0 µg/g
CPB-1	Mn	0,039 %	0,040 %
	Sn	0,020 %	0,020 %
	Se	30,3 µg/g	30,5 µg/g
CCU-1	Fe	30,85 %	30,84 %
	S	35,5 %	35,7 %
	As	41 µg/g	42 µg/g
	Se	120 µg/g	124 µg/g
MP-1a	W	0,040 %	0,041 %
MP-2	Sn	0,043 %	0,043 %

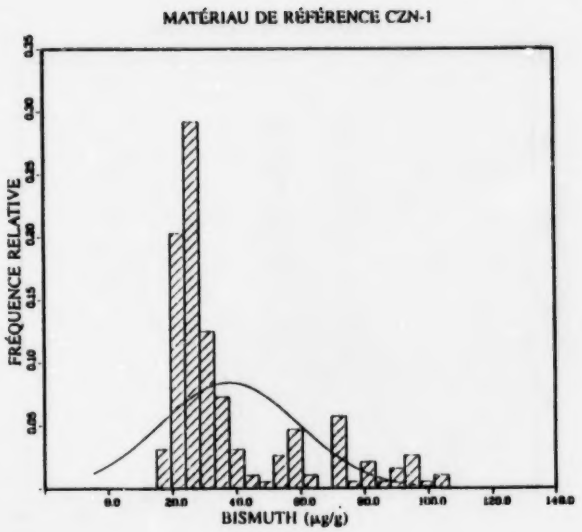

Figure 1a - Histogramme pour le bismuth dans le CZN-1

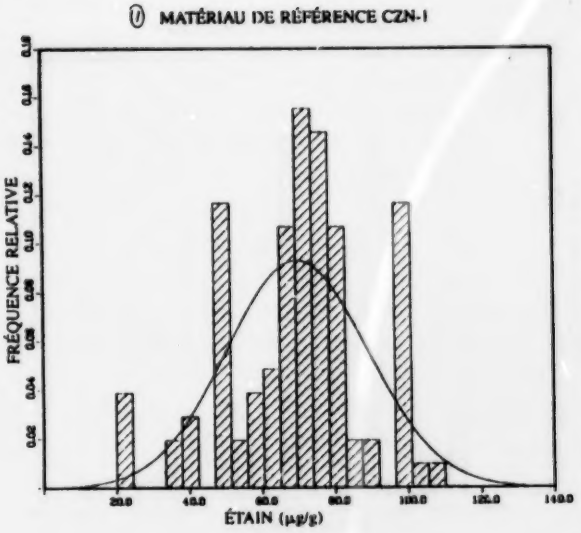

Figure 1b - Histogramme pour l'étain dans le CZN-1

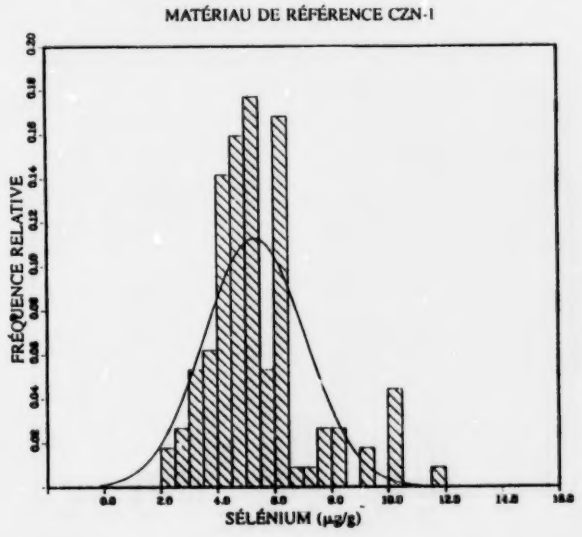

Figure 1c - Histogramme pour le sélénium dans le CZN-1

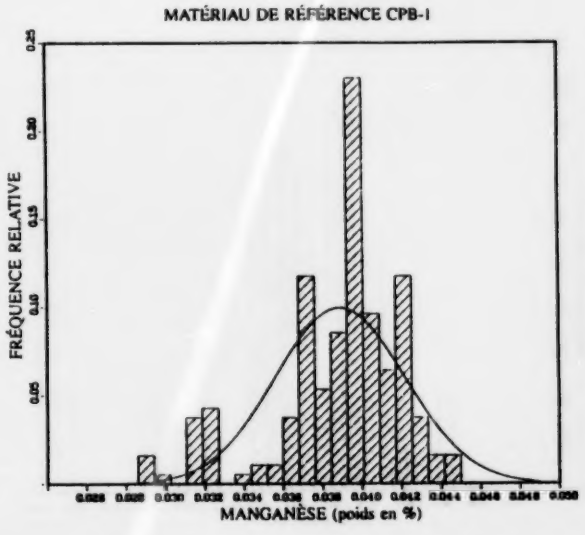

Figure 1d - Histogramme pour le manganèse dans le CPB-1

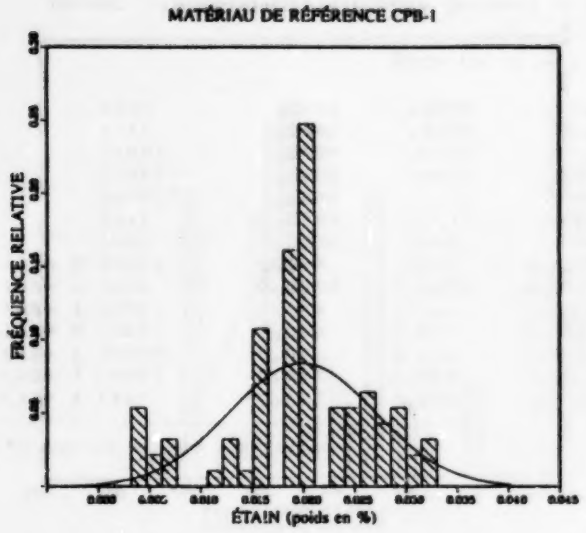

Figure 1e - Histogramme pour l'étain dans le CPB-1

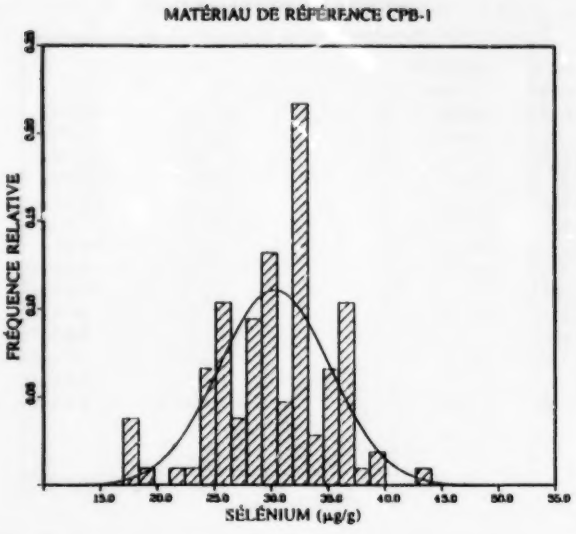

Figure 1f - Histogramme pour le sélénium dans le CPB-1

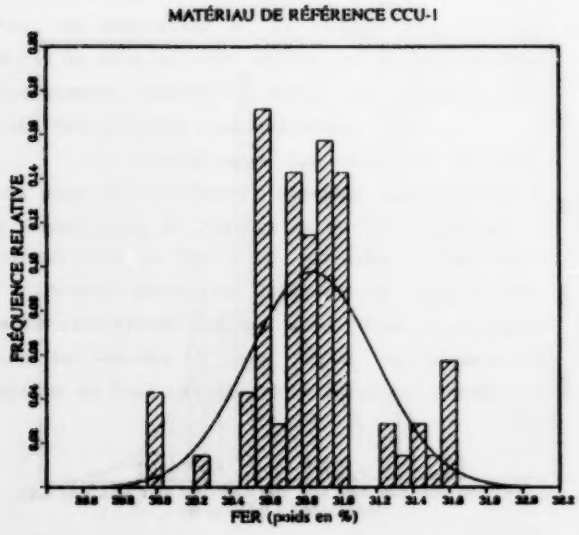

Figure 1g - Histogramme pour le fer dans le CCU-1

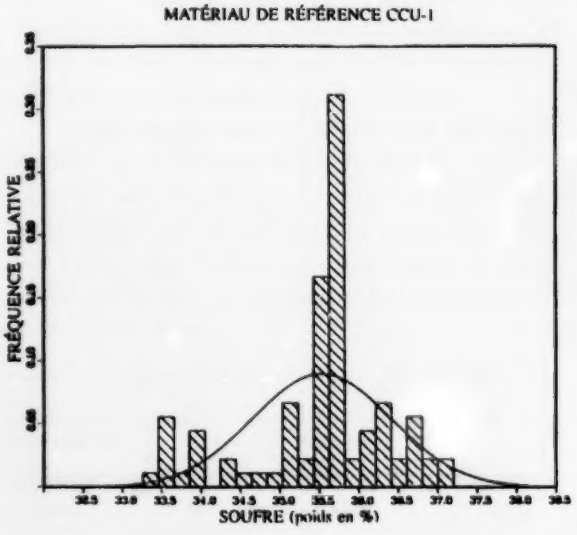

Figure 1h - Histogramme pour le soufre dans le CCU-1

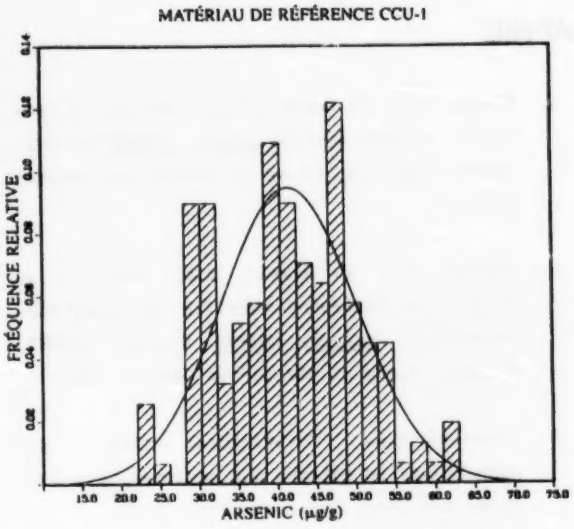

Figure 1i - Histogramme pour l'arsenic dans le CCU-1

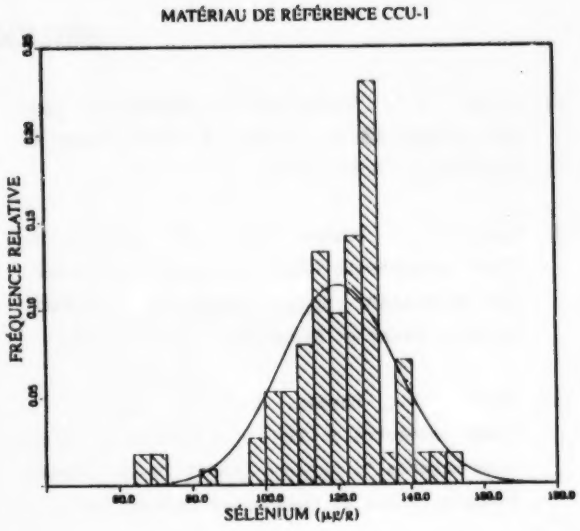

Figure 1j - Histogramme pour le sélénium dans le CCU-1

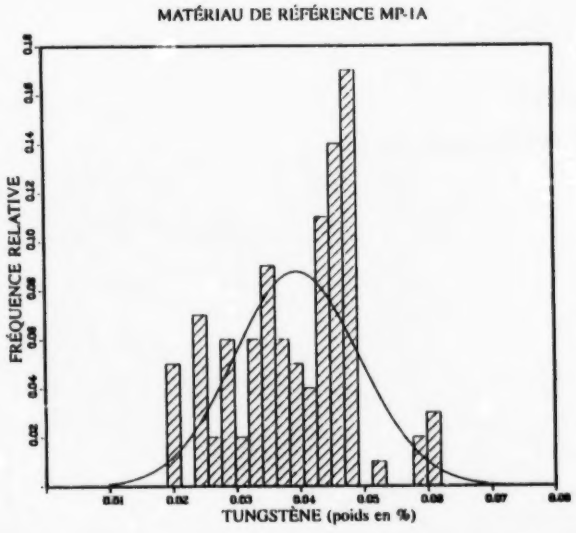

Figure 1k - Histogramme pour le tungstène dans le MP-1a

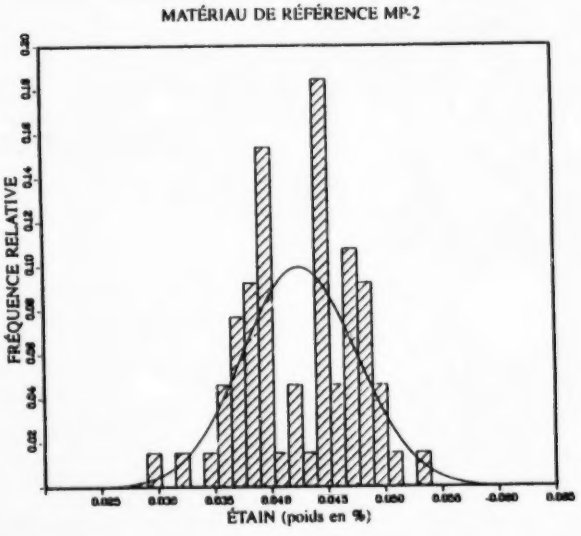

Figure 1l - Histogramme pour l'étain dans le MP-2

BIBLIOGRAPHIE

1. Steger, H.F. "Matériaux de référence"; rapport CANMET 83-3F; CANMET, Énergie, Mines et Ressources Canada; 1983.

2. Faye, G.H., Bowman, W.S. et Sutarno, R. "Zinc concentrate CZN-1 - A certified reference material"; rapport CANMET 79-14; CANMET, Énergie, Mines et Ressources Canada; 1979.

3. Faye, G.H., Bowman, W.S. et Sutarno, R. "Lead concentrate CPB-1 - A certified reference material"; rapport CANMET 79-15; CANMET, Énergie, Mines et Ressources Canada; 1979.

4. Faye, G.H., Bowman, W.S. et Sutarno, R. "Copper concentrate CCU-1 - A certified reference material"; rapport CANMET 79-16; CANMET, Énergie, Mines et Ressources Canada; 1979.

5. Steger, H.F. et Bowman, W.S. "MP-1a: A certified reference ore"; rapport CANMET 82-14E; CANMET, Énergie, Mines et Ressources Canada; 1982.

6. Steger, H.F. et Bowman, W.S. "MP-2 - un minerai de référence certifié de tungstène-molybdène"; rapport CANMET 83-14F; CANMET, Énergie, Mines et Ressources Canada; 1983.

7. Brownlee, K.A. "Statistical theory and methodology in science and engineering"; John Wiley and Sons, Inc., New York; 1960.

8. Steger, H.F. "A re-assessment of the criteria for certifiability in CCRMP"; Geostandards Newsletter 6:17-23; 1982.

ANNEXE A
LABORATOIRES PARTICIPANTS

Laboratoires participants

Contrat avec le CANMET	Laboratoire
035Q.23440-3-9164-1	Neutron Activation Services Hamilton (Ontario)
035Q.23440-3-9164-2	Lakefield Research of Canada Ltd. Lakefield (Ontario)
035Q.23440-3-9164-3	Kamloops Research and Assay Laboratory Kamloops (Colombie-Britannique)
035Q.23440-3-9164-4	Bondar-Clegg and Company Ltd. Ottawa (Ontario)
035Q.23440-3-9164-5	Bondar-Clegg and Company Ltd. Vancouver Nord (Colombie-Britannique)
035Q.23440-3-9164-6	X-Ray Assay Laboratories Ltd. Don Mills (Ontario)
035Q.23440-3-9164-7	Atlantic Analytical Services Ltd. Saint-Jean (Nouveau-Brunswick)
035Q.23440-3-9164-8	Materials Research Laboratory Nepean (Ontario)
035Q.23440-3-9164-9	Technical Services Laboratories Mississauga (Ontario)
035Q.23440-3-9164-10	Barringer Magenta Ltd. Rexdale (Ontario)